

AZO DYE AND LIQUID CRYSTAL CONTAINING SAME

Patent number: JP60063258
 Publication date: 1985-04-11
 Inventor: KARURU HAINTSU ETSUBAHA; PEETAA NOIMAN
 Applicant: BASF AG
 Classification:
 - international: C09K19/60; C09B29/09
 - european: C09B29/00B2; C09B29/00C; C09B29/06; C09B29/10; C09B29/36B2B; C09B31/02; C09B31/16; C09K19/60A
 Application number: JP19840139228 19840706
 Priority number(s): DE19833324420 19830707

[View INPADOC patent family](#)

Also Published : EP0134471 (A1);EP0134471 (B1)

Abstract not available for JP60063258

Abstract of corresponding document: **EP0134471**

1. An azo dye which contains triazolyl groups and is of the formula see diagramm : EP0134471,P8,F16 where R**1 and R**2 are each hydrogen, unsubstituted or substituted alkyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, acyl, alkoxycarbonyl or aryloxycarbonyl, or together form alkylene or an unsubstituted or substituted benzo ring, and Y is a radical of the formula see diagramm : EP0134471,P8,F9 see diagramm : EP0134471,P8,F10 see diagramm : EP0134471,P8,F11 see diagramm : EP0134471,P8,F12 see diagramm : EP0134471,P8,F13 see diagramm : EP0134471,P8,F14 or see diagramm : EP0134471,P8,F15 in which formulae the rings A, B and C can be further substituted or benzo-fused, and R**3 and R**4 are each hydrogen or unsubstituted or substituted alkyl, aralkyl or cycloalkyl, or, together with the nitrogen, form piperidino, pyrrolidino or morpholino, R**5 is hydrogen, unsubstituted or substituted alkyl, cycloalkyl, aralkyl, aryl, acyl, alkoxycarbonyl, aryloxycarbonyl, alkylsulfonyl or arylsulfonyl, and R**6 is hydrogen, alkyl or cycloalkyl.

Claims of corresponding document: **EP0134471**

p 9 Paten tans prüche 1. Triazolgruppen enthaltende Azofarbstoffe der allgemeinen

Formel

EMI11.1

in der n 0 oder 1 oder 2,R und R Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl,

Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl, Acyl, Alkoxy- oder Ar oxycarbonyl oder zusammen Alkylen oder ein gegebene
 nenfalls substituiertes Benzring und y ein Rest der Formel

EMI11.2

EMI11.3

oder

EMI11.4

sind, wobei die Ringe A,B und C noch substituiert und durch einen Benzring annelliert sein können und

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-63258

⑤ Int. Cl.⁴

C 09 B 29/09
C 09 K 19/60

識別記号

庁内整理番号

7433-4H
7375-4H

④ 公開 昭和60年(1985)4月11日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑭ 発明の名称 アゾ染料及びこの染料を含む液晶

⑰ 特 願 昭59-139228

⑱ 出 願 昭59(1984)7月6日

優先権主張 ⑲ 1983年7月7日 ⑳ 西ドイツ (D E) ㉑ P 3324420.0

⑳ 発 明 者 カルル・ハインツ、エツバハ ドイツ連邦共和国、6710、フランケンタール、ベンスハイマー、リング、9 アー

㉑ 発 明 者 ベーター、ノイマン ドイツ連邦共和国、6908、ヴィースロホ、フランツ・シュバート・シュトラッセ、1

㉒ 出 願 人 バスフ アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国 6700 ルードウィツヒスハーフェン
カール ボツシュ ストラッセ 38

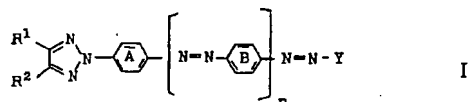
㉓ 代 理 人 弁理士 田代 泰治

明 細 書

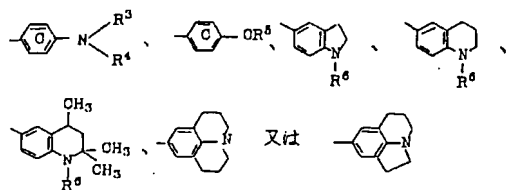
1. 発明の名称 アゾ染料及びこの染料を含む液晶

2. 特許請求の範囲

(1) 一般式 I



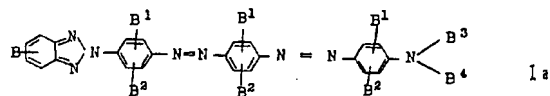
〔式中 n は 0、1 又は 2 を表わし、R¹ 及び R² は水素、場合により置換されたアルキル、シクロアルキル、アルアルキル、アリール、アシル、アルコキシカルボニル又はアルオキシカルボニル、又は両方でアルキレン又は場合により置換されたベンゼン環を表わし、Y は一般式



〔式中 R³ 及び R⁴ は水素又は場合により置換され

たアルキル、アルアルキル又はシクロアルキル、又は両方で置素とともにピペリジノ、ピロリジノ又はモルホリノを表わし、R⁵ は水素、場合により置換されたアルキル、シクロアルキル、アルアルキル、アリール、アシル、アルコキシカルボニル又はアルオキシカルボニル、又はアルキルスルホニル又はアリールスルホニルを表わし、R⁶ は水素、アルキル又はシクロアルキルを表わす) で表わされる残基を表わし、上記各式中環 A、B 及び Y はさらに置換されていてもよく、またベンゼン環で縮合環化されていてもよい〕で表わされる、トリアゾール基を含有するアゾ染料。

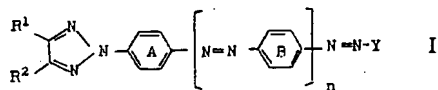
(2) 一般式 Ia



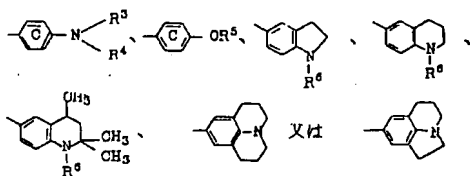
〔式中、B は水素、C₁ ~ C₄ - アルキル、シクロアルキル、C₁ ~ C₉ - アルコキシカルボニル、ニトロ又はシアノを表わし、残基 B¹ 及び B² は相互に独立して水素又はメチルを表わし、B³ 及び B⁴

は相互に独立して水素、 $O_1 \sim O_4$ -アルキル、ベンジル又はシクロヘキシル、又は両方で窒素とともにピペリジノ、ピペリジノ又はモルホリノを表わす)で表わされる、特許請求の範囲(1)記載のアゾ染料。

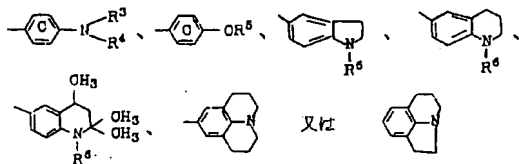
(3) 媒体中で一般式 I



(式中 n は 0、1 又は 2 を表わし、 R^1 及び R^2 は水素、場合により置換されたアルキル、シクロアルキル、アルアルキル、アリール、アシル、アルコキシカルボニル又はアルオキシカルボニル、又は両方でアルキレン又は場合により置換されたベンゼン環を表わし、 Y は一般式



場合により置換されたアルキル、シクロアルキル、アルアルキル、アリール、アシル、アルコキシカルボニル又はアルオキシカルボニル、又は両方でアルキレン又は場合により置換されたベンゼン環を表わし、 Y は一般式

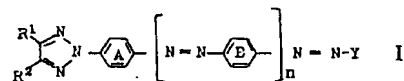


(式中、 R^3 及び R^4 は水素又は場合により置換されたアルキル、アルアルキル又はシクロアルキル、又は両方で窒素とともにピペリジノ、ピロリジノ又はモルホリノを表わし、 R^5 は水素、場合により置換されたアルキル、シクロアルキル、アルアルキル、アリール、アシル、アルコキシカルボニル又はアルオキシカルボニル、又はアルキルスルホニル又はアリールスルホニルを表わし、 R^6 は水素、アルキル又はシクロヘキシルを表わす)で表

(式中 R^3 及び R^4 は水素又は場合により置換されたアルキル、アルアルキル又はシクロアルキル、又は両方で窒素とともにピペリジノ、ピロリジノ又はモルホリノを表わし、 R^5 は水素、場合により置換されたアルキル、シクロアルキル、アルアルキル、アリール、アシル、アルコキシカルボニル又はアルオキシカルボニル、又はアルキルスルホニル又はアリールスルホニルを表わし、 R^6 は水素、アルキル又はシクロアルキルを表わす)で表わされる残基を表わし、上記各式中環 A 、 B 及び O はさらに置換されていてもよく、またベンゼン環で縮合環化されていてもよい)で表わされる、トリアゾール基を含有するアゾ染料を使用した液晶。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式 I



(式中 n は 0 又は 1 を表わし、 R^1 及び R^2 は水素、

わされる残基を表わし、上記各式中環 A 、 B 及び O はさらに置換されていてもよく、またベンゼン環で縮合環化されていてもよい)で表わされる化合物に関する。

環 A は例えば塩素、臭素、シアノ、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ又はヒドロキシで更に置換されていてもよい。

環 B に関しては置換基として例えば塩素、臭素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ又は縮合環化されたベンゼン環が考慮される。

環 O は置換基として例えば塩素、臭素、メチル、エチル、メトキシ、エトキシ、アセチルアミノ、プロピオニルアミノ又は縮合環化されたベンゼン環を有する。

残基 R^1 及び R^2 は水素の他に例えば $O_1 \sim O_4$ アルキル、シクロヘキシル、シクロペンチル、ベンジル、2-フェニルエチル、4-メチルベンジル、フェニル、又はメチル、エチル基、プロピル基又はブチル基で置換したフェニル、又はアセチル、

ベンジル、 $O_1 \sim O_{12}$ アルコキシカルボニル又はフェノキシカルボニルを表わし、また R^1 及び R^2 の両方で例えばトリメチレン又はテトラメチレン又は



(式中 R は水素、 $O_1 \sim O_{12}$ アルキル、シクロペンチル、シクロヘキシル又はシクロヘプチル、ニトロ、シアノ、塩素、臭素、ヒドロキシ、 $O_1 \sim O_{12}$ アルコキシ、ベンジルオキシ、アミノ、 $O_1 \sim O_4$ ジアルキルアミノ又は $O_1 \sim O_{12}$ アルコキシカルボニルを表わし、 m は 1 又は 2 を表わす) を表わす。

個々の残基 R は既述したものの他例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、ノニル、メトキシ、エトキシ、ブトキシ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジブチルアミノ、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル又はブトキシカルボニルを表わす。

残基 R^3 及び R^4 は水素の他に例えばメチル、エ

チル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、シクロヘキシル、2-フェニルエチル、2-シアニ化エチル、2-オキセチル、2-アセトキセチル、アリル、ベンジル、4-ブチルベンジルを表わす。

R^5 に関しては例えば個々に次の基が挙げられる。水素、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ヘプチル、ノニル、シクロヘキシル、ベンジル、4-シクロヘキシルベンジル、4-(4'-ブチルシクロヘキシル)ベンジル、4-ブチルベンジル、フェニル、4-ブチルフェニル、アセチル、プロピオニル、ブチリル、ベンジル、4-シクロヘキシルベンジル、4-(4'-ブチルシクロヘキシル)ベンジル、4-ブチルベンジル、エトキシカルボニル、フェノキシカルボニル、ブチルスルホニル、フェニルスルホニル、4-メチルフェニルスルホニル。

アルキル残基 R^6 は例えば水素、メチル、エチル、ブチル、シクロヘキシルを表わす。

一般式 I で表わされる化合物はゲスト-ホスト

型式の電気光学的な液晶表示器における多色性の染料として特に好適である。

多色性の染料を含む液晶物質はディスプレイにおいて使用される。本発明に基づく用途の基礎は公知であり、例えば H.Kelker 及び R.Hatz 著 Handbook of Liquid Crystals (1980) 第611頁以降、R.J. Cox 著 Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 55 (1979) 第51頁以降、L.Pauls 及び G.Schwarz 著 Elektronik 14 (1982) 第66頁以降に述べられている。本発明に基づく用途について詳述した他の文献は上記刊行物中に記載されている。

液晶混合物のための染料は多くの必要条件を満たさねばならない。これについては例えば J. Oonstant 他著 J.Phys. D:Appl.Phys. Vol. 11 (1978) 第479頁以降、F.Jones 及び T.J.Reeve 著 Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol. 60 (1980) 第99頁以降、欧州特許第43904号明細書、欧州特許第55838号明細書、欧州特許第65869号明細書を参照。この染料は電

場においてイオン化してはならず、できるだけ高い分子吸光係数を有し、また使用した液晶マトリックスにおいて良好な溶解度を有しなければならず、化学的、殊に光化学的に安定であつて、ゲスト-ホスト式ディスプレイのコントラストを良くするためそれぞれのネマチックな相において 0.75 よりできるだけ高い配列度を有しなければならない。

これらの必要条件に合う染料は主にアントラキノ系染料に見ら出される。これについては欧州特許第56492号明細書、欧州特許第44893号明細書、欧州特許第59036号明細書、欧州特許第54217号明細書を参照。

アゾ染料は従来特に、溶解度が不十分であるかさもなければ光安定性が不十分であるという短所を有していた。

本発明染料が良好な配列度においてなおかつそれぞれの液晶マトリックス内で高い溶解度と良好な安定性を有することは驚くべきことである。

相当する2-(4'-アミノフェニル)トリアゾールの製造法は公知であり、例えば「p-ニトロアニリンのアセト酢酸エステルへのカップリング」[O.Kjellin 著 Chem. Ber. 30, 1965(1897)]、「塩化アンモニウムの存在下で塩化銅(II)を用いて行う酸化環形成」[T.L.Gilchrist 他著 Adv.in Heterocyclic Chem. 16, 60(1974)]、「ニトロ基の還元」[H.v.Fechmann 他著 Chem. Ber. 42, 659(1909)]に示されている。

o-アミノ化合物又はニトロアゾ化合物の酸化環形成乃至還元環形成による相当するベンゾトリアゾールの製造法は次の文献に述べられている。米国特許第2501188号明細書又はJ.Ospicianski及びJ.Majer 著 Collect.Czech. Chem.Comm. 34, 72(1969)。

例1及び2の化合物の製造は氷酢酸/プロピオン酸中でニトロシル硫酸を用いて2-(4'-アミノフェニル)-1,2,3-トリアゾールをジアゾ化し、続いてこれを相当するアニリンにカップリングすることによって行われる。これと類似し

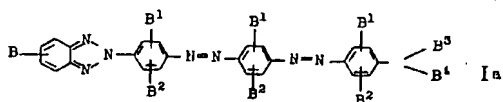
て、例3~17の場合は遊離基NH₂を用いてまずそれぞれのアニリンへのカップリングが行われ、次に氷酢酸/プロピオン酸中でニトロシル硫酸を用いて更にジアゾ化が行われ、これに続いて例3~15及び19~32の場合は相当する置換されたアニリンへのカップリングが、また例16、17及び18の場合はm-クレゾールへのカップリングが行われる。例16、17及び18の染料の製造はフェノールのOH基を臭化ブチル乃至相当する臭化ペンジルを用いてカリウムカルボネートを有するDMF中で100℃でアルキル化することによって行われる。

染料の精製は展開液としてトルオール/酢酸エステル混合物を用いてシリカゲルを通してクロマトグラフィーを施すことによって行われる。続いて染料は再結晶させてトルオールから分離される。純度の調整は薄層クロマトグラフィー及び元液分析によって行われる。

代表的な製造方法は下記の例1及び10に述べられている。部及びパーセントに関する表示は別

の注記がなされていない限り重複に関する。

一般式 Ia



(式中、Bは水素、O₁~O₄-アルキル、シクロヘキシル、O₁~O₆-アルコキシカルボニル、ニトロ又はシアノを表わし、置基B¹及びB²は相互に独立して水素又はメチルを表わし、B³及びB⁴は相互に独立して水素、O₁~O₄-アルキル、ベンジル又はシクロヘキシル、又は両方で置基とともにピロリジノ、ピペリジノ又はモルホリノを表わす)

一般的な製造方法

例1

2-(4'-アミノフェニル)-4,5-ジメチル-1,2,3-トリアゾール37.6部、氷酢酸200部及びプロピオン酸200部からなる混合物に5℃で約17%のニトロシル硫酸160部を滴下し、添加終了後更に1時間5℃で攪拌した。冷

却しつつ、氷酢酸100部中でこの混合物にN-フェニルモルホリン32.6部からなる溶液を加え、その後酢酸ナトリウムの飽和水溶液を添加してpHを5~6に調整した。続いてこの混合物を室温で一晩攪拌し、生じた沈殿物を濾過吸引し、水で洗い、乾燥した。トルオールから2回再結晶させて精製した染料52部を得た。

融点: 289℃

例10

2-(4'-アミノフェニル)-5-メチル-1,2,3-ベンゾトリアゾール20部を氷酢酸100部及びプロピオン酸100部中で懸濁し、5℃で約17%のニトロシル硫酸71部を用いてジアゾ化した。5℃で2時間攪拌した後ジアゾニウム塩溶液を水1000部に加え、過剰な亜硝酸塩をアミドスルホン酸を添加して分解し、続いてこの混合物を濾過した。濾液を氷で冷却しつつ2,5-ジメチルアニリン11部、濃塩酸10部、水200部及び氷200部からなる溶液に加え、溶液のpHを酢酸ナトリウムの飽和水溶液で1~1.5に調整

し、続いて室温で一晩攪拌した。生じた染料を濾過吸引し、まず水で、次に酢酸ナトリウムの飽和溶液で洗浄し、次いで更に水で洗った。よく乾燥した濾過物を氷酢酸400部中で攪拌し、これに5℃で初めは23%の亜硝酸ナトリウム溶液30部を、次に濃塩酸40部を加えた。5℃で3時間攪拌した後過剰な亜硝酸塩をアミドスルホン酸で分解し、ジアゾニウム塩懸濁液にN,N-ジメチルアニリン11部からなる溶液を濃塩酸10部、水200部及び氷水200部中で加え、続いて室温で一晩攪拌した。赤い染料を濾過吸引し、水で洗い、乾燥した。

収量：29部

染料の精製はシリカゲル(MN-シリカゲル60, 0.063~0.2mm)を通して、また昇華液としてトルオール/酢酸エステル混合物(10:1)を用いてクロマトグラフィーを施すことによつて行つた。クロマトグラフィーによる精製の後染料をトルオールから再結晶させて分離した。

融点：214℃

例		融 解	λ_{\max} (CH ₂ Cl ₂)
1		289℃	
2		268℃	428nm
3		270℃	428nm
4		230℃	
5		234℃	487nm
6		150℃	
7		160℃	
8		230℃	527nm
9		230℃	483nm

10		241℃	490 nm
11		194℃	424 nm
12		123℃	508 nm
13		122℃	505 nm
14		170℃	487 nm
15		156℃	483 nm
16		163℃	400 nm
17		183℃	400 nm
18		188℃	402 nm
19		202℃	490 nm
20		158℃	498 nm

21	$R^1 - R^2 = CH_3$	192℃	482 nm
22	$R^1 = H, R^2 = O_4H_9$	130℃	455 nm
23	$R^1 = H, R^2 = CH_2 - \text{phenyl}$	181℃	445 nm
24	$R^1 = CH_3, R^2 = C_4H_9$	149℃	495 nm
25	$R^1 = CH_3, R^2 = CH_2 - \text{phenyl}$	156℃	478 nm
26		203℃	500 nm
27		140℃	496 nm
28		148℃	508 nm
29		166℃	520 nm
30		169℃	540 nm
31		162℃	478 nm
32		216℃	551 nm

表1は例1～18の染料に関して、Merck社の広範囲な混合物ZLI 1840中で室温で計測した配列度 B と室温で同じくZLI 1840中で測定した溶解度 L とを含んでいる。表3はMerck社の上記液晶混合物中で室温で計測した例19～32の染料の配列度 B と溶解度 L とを含んでいる。

配列度 B は周知の方程式

$$B = \frac{OR-1}{OR+2} \text{ に従い、線形配向 (Randorientierung)}$$

の均一度により市販の測定容器内で測定した。二色性の比 OR は吸光度 E^{\parallel} の計測(ネマチックな相の優位方向に対して平行に偏光する光による計測と吸光度 E^{\perp} の計測(ネマチックな相の優位方向に対して垂直に偏光する光による計測))とにより関係式

$$OR = \frac{E^{\parallel}}{E^{\perp}} \text{ に従って算定し、その際 } E^{\parallel} \text{ が } 1 \text{ から } 2$$

までの間の数値になるように染料濃度を選択した。この測定はBeckman Acta CIII社の分光光度計で行った。

光安定性の測定は25℃でサンテスト(Hanau社)内で測定容器を急速露光することによつて行つた。この際 E^{\parallel} 値の低下を計測した。表2には例5、8、9、10、11、12、13、14及び15の染料に関する初期の吸光度 E_0^{\parallel} と、 E_0^{\parallel} が80%に低下するまでの露光時間 $E_{80\%}^{\parallel}$ とが列記されている。第2、第3及び第4図には例8、11及び15の染料における露光時間に対する E_0^{\parallel} の変化のパーセンテージが図示されている。

表 2

例	E_0^{\parallel}	$E_{80\%}^{\parallel}$
5	1.39	101 h
8	1.16	27.5 h
9	1.47	111 h
10	1.88	147 h
11	1.63	170 h
12	1.49	98 h
13	1.80	97 h
14	1.57	111 h
15	1.25	68 h

第1図においてはZLI 1840中での例15の染料に関する吸光度 E^{\parallel} 及び E^{\perp} が図示されている。

溶解度は次のように測定した。

それぞれの染料50mgを室温で1mlのZLI 1840中で1週間攪拌し、吸光度を比較して飽和溶解量を知した。

表 1

例	配列度 B	溶解度 L
1	0.64	
2	0.71	1.4 %
3	0.74	0.4 %
4	0.70	0.7 %
5	0.73	0.2 %
6	0.61	1.8 %
7	0.74	< 0.1 %
8	0.74	0.5 %
9	0.76	0.5 %
10	0.73	0.6 %
11	0.75	2 %
12	0.71	5 %
13	0.74	> 5 %
14	0.76	> 2.3 %
15	0.79	2.8 %
16	0.74	0.5 %
17	0.74	0.6 %
18	0.77	2.9 %

表 3

例	配列度 B	溶解度 L	液晶混合物
19	0.76	0.3 %	ZLI 1840
20	0.74	2.0 %	ZLI 1957/5
21	0.76	2.8 %	ZLI 1840
22	0.77	> 5 %	ZLI 1840
23	0.79	1.9 %	ZLI 1840
24	0.77	> 5 %	ZLI 1840
25	0.76	1.9 %	ZLI 1840
26	0.76	2.0 %	ZLI 1840
27	0.75	3.9 %	ZLI 1840
28	0.72	1.5 %	ZLI 1957/5
29	0.71	0.5 %	ZLI 1957/5
30	0.67	0.3 %	ZLI 1957/5
31	0.70	2.0 %	ZLI 1840
32	0.65	0.1 %	ZLI 1840

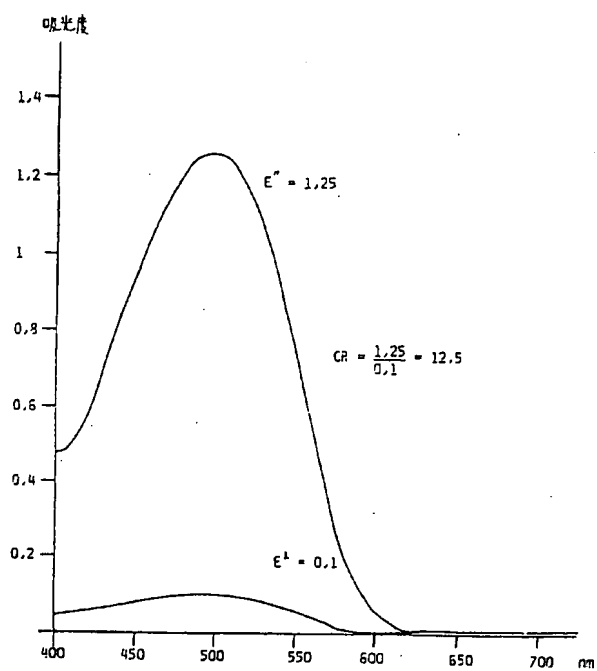
4. 図面の簡単な説明

添付の第1図は例15の染料の二色性の比を表わす図であり、第2図はサンテスト内での例8の染料の急速露光の結果を表わす図であり、第3図はサンテスト内での例11の染料の急速露光の結果を表わす図であり、第4図はサンテスト内での

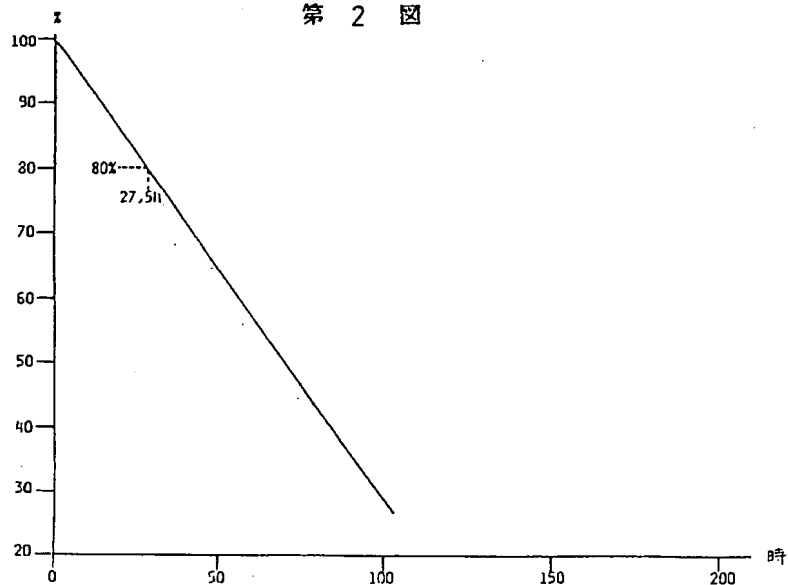
例15の染料の急速減光の結果を表わす図である。

第1図

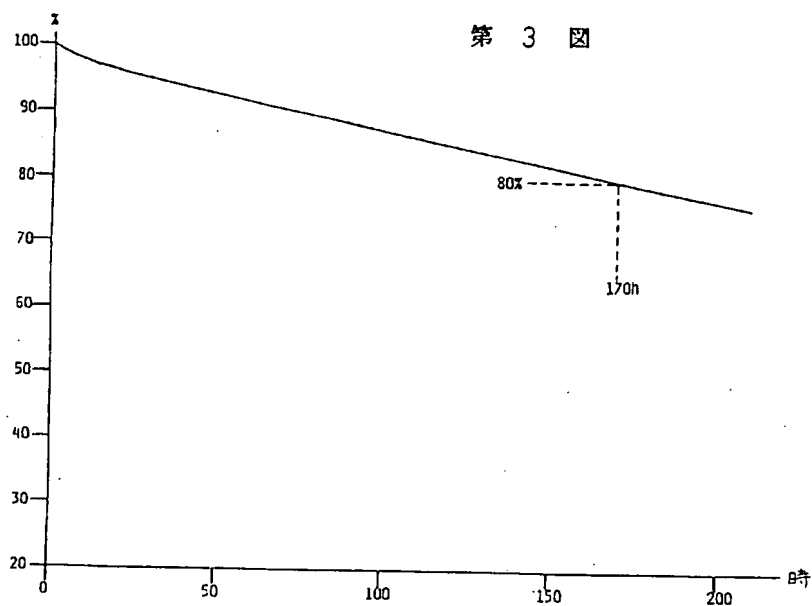
特許出願人 バスフ アクチエンゲゼルシャフト
代理人 弁理士 田代 盛治



第2図



第 3 図



第 4 図

